

**В. Маруха, канд. техн. наук; В. Піддубний;
Я. Середняцький, канд. хім. наук**

Державне підприємство Інженерний Центр «Техно-Ресурс» НАН України

ВПЛИВ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ЕПОКСИДНИХ МОНОМЕРІВ НА ЖИТТЄЗДАТНІСТЬ ПОЛІЕПОКСИДНИХ ІН'ЄКЦІЙНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Описано використання поліепоксидних ін'єкційних матеріалів для ремонту бетонних і залізобетонних конструкцій і споруд. Досліджено вплив низькомолекулярних епоксидних мономерів на в'язкість, реологічні параметри і життєздатність поліепоксидних композицій на основі смоли ЕД-20 з аміним затверджувачем. Вивчено кінетику поліконденсації реакційних композицій і зміну мікротвердості полімерів

V. Marukha, V. Piddubnyi, Y. Serednytskii

THE INFLUENCE OF LOW-MOLECULAR EPOXY MONOMERS ON POLYEPOXY INJECTION COMPOSITIONS LIFE

The use of polyepoxy injection materials for restoration of concrete and iron-concrete structures and constructions is described. The influence of low-molecular epoxy monomers on viscosity, rheological parameters and life of polyepoxy compositions on the base of ЕД-20 resin with amine hardeners is investigated. The kinetics of reaction composition polycondensation and change of polymer microhardness are studied.

Вступ. Відомо, що для ремонту бетонних і залізобетонних конструкцій та споруд шляхом ін'єкційних силових і просторових зміцнень широко застосовують двокомпонентні поліепоксидні композиції з аміними затверджувачами. Підвищена реакційна здатність і швидке наростання в'язкості систем «епоксидна смола – аміний затверджувач» суттєво знижують можливості ін'єкування (подачі під тиском) утворених поліепоксидних композицій у тріщини та інші дефекти бетонних матриць. Ефективним способом досягнення технологічно необхідної в'язкості (0,09...0,33 Па·с) поліепоксидних композицій, що не містять органічних розчинників, є модифікація низькомолекулярними епоксидними олігомерами. Останні на стадії формування композицій виконують роль активних розчинників, а в процесі затверднення беруть участь в утворенні в тривимірної поліепоксидної сітки [1-4].

Модифікація поліепоксидних матеріалів низькомолекулярними епоксидними олігомерами, наприклад, продуктами «Кардура Е10», «Нелоху 505» (полігліцидиловим ефіром касторової оливи) крім активного розбавлення композицій, підвищує стійкість такого матеріалу до лужного гідролізу та дії водних сольових розчинів. Це особливо важливо для поліепоксидних конструкційних матеріалів і покриттів, що експлуатуються при тривалому контакті з поверхнями бетону чи залізобетону. Крім водо- та хімічної стійкості зростають еластичність, ударостійкість, стабільність при циклічних коливаннях температури та інші параметри. Для отримання поліепоксидів з високою механічною міцністю, твердістю та жорсткістю використовують також трифункціональний епоксидний олігомер «Нелоху 48» [5].

Метою даної роботи було дослідження впливу введених до систем епоксидіанової смоли ЕД-20 з аміними затверджувачами низькомолекулярних епоксидних олігомерів; гліцидилового ефіру версатікової кислоти-продукт «Кардура Е10» та гліцидилового ефіру метакрилової кислоти (ГМА) на зміну в'язкостей композицій, реокінетичні параметри їх структурування та мікротвердість отриманих поліепоксидних композитів.

Методика експерименту. Використовували епоксидіанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-74), що є прозорою, в'язкою ($\eta^{25\text{ }^{\circ}\text{C}}=17,0\text{ Па}\cdot\text{с}$) рідиною з вмістом 21,7 %

мас. епоксидних та 1,6 % мас. гідроксильних груп. Смола ЕД-20 затверджували триетилентетраміном (ТЕТА) в еквімолекулярній кількості NH-груп по відношенні до епоксидних груп (~ 10 % мас.). Час повної желатинізації реакційних композицій становив ~ 14 годин.

Для зменшення в'язкості поліепоксидних композицій до смоли ЕД-20 додавали моногліциділові ефіри версатикової та метакрилової кислот. Продукт «Кардура Е10» є прозорою рідиною низької в'язкості ($\eta^{25^\circ\text{C}} = 0,007 \text{ Па}\cdot\text{с}$), що містить 16,98 – 17,41 % мас. функціональних епоксидних груп, приєднаних до кислотного залишку, просторово оточеного алкільними групами. Низьков'язкий гліциділовий ефір метакрилової кислоти містить в молекулі епоксидну і ненасичену функціональні групи. Як ініціатор радикальної полімеризації ГМА застосовували гідроперекис трет-бутилового спирту (ГПТБ) в кількості 0,1 % мас.

В'язкість приготовлених композицій визначали на ротаційному віскозиметрі (Rheotest 2), застосовуючи метод «плита – конус» [6]. Кінетику затвердіння досліджували в ізотермічному режимі при 298 К. Константи швидкості процесу затвердіння встановлювали із нахилу дотичних до кривих напівлогарифмічних залежностей зміни в'язкості поліепоксиамінних композицій від часу експозиції. Величини гель-фракції визначали, вимиваючи ацетоном низькомолекулярні фракції з структурованих поліепоксидних плівок в апараті Сосклета. Мікротвердість структурованих поліепоксидних композитів вимірювали на консистометрі Хепплера.

Результати та їх обговорення. При введенні до епоксидіанової смоли ЕД-20 низькомолекулярного продукту «Кардура Е10» в концентрації 27...45 % мас. в'язкість одержаних композицій суттєво знижується крива 1 (рис. 1), досягаючи значень 0,13-0,50 Па·с, необхідних для проведення ін'єкційних робіт. Паралельно встановлено, що введення до епоксидної смоли ЕД-20 триетилентетраміну теж сприяє зменшенню початкової в'язкості поліепоксидно-амінних систем (крива 2, рис. 1). Сумарне зменшення в'язкості ЕД-20 в присутності «Кардура Е10» і ТЕТА в 2-6 разів більше, в порівнянні із значеннями величин в'язкості відповідних композицій ЕД-20 з «Кардура-Е10» (таблиця 1).

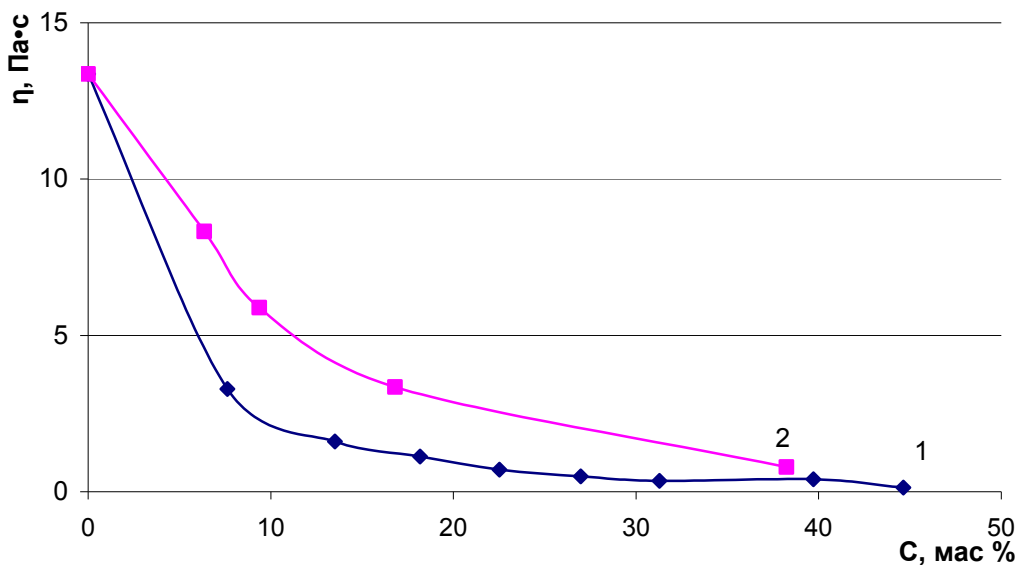


Рисунок 1 – Вплив концентрації продукту «Кардура Е10» (1) та ТЕТА (2) на в'язкість їх композицій з епоксидною смолою ЕД-20

При 25°C (298К) зміна в'язкості поліепоксидно-амінних систем від часу затвердіння описується, в трьохгодинному інтервалі кривими залежності $\lg \eta - \tau$ (рис. 2), які можна розбити на два послідовні відрізки. Кожен із відрізків апроксимується наступною лінійною залежністю [6]:

$$\eta_{\varphi} = \eta_{\varphi_0} \exp(K_{\eta} \cdot \tau),$$

де η_φ - в'язкість композиції при концентрації активного розбавлювача φ ;
 K_η - реокінетична константа;
 η_{φ_0} - постійна величина, що відповідає початковому значенню η_φ ;
 τ - час експозиції.

Послідовний характер зміни в'язкості в процесі затвердіння відображає багатостадійність процесу формування просторово зшитого поліепоксидного полімеру. На його початковій стадії переважають процеси лінійного приєднання моноепоксидного продукту «Кардура Е10» до смоли ЕД-20, а далі формуються структури мікрогелю та тривимірних високомолекулярних сполук. Для двох перших стадій розраховано за наведеним рівнянням реокінетичні константи K_η і постійні η_{φ_0} (із перетину початкового відрізка кривої $\lg \eta - \tau$ з віссю ординат) та час переходу ($\tau_{\text{пер.}}$) гелеподібної поліепоксидної системи до тривимірної структури (див. табл. 1).

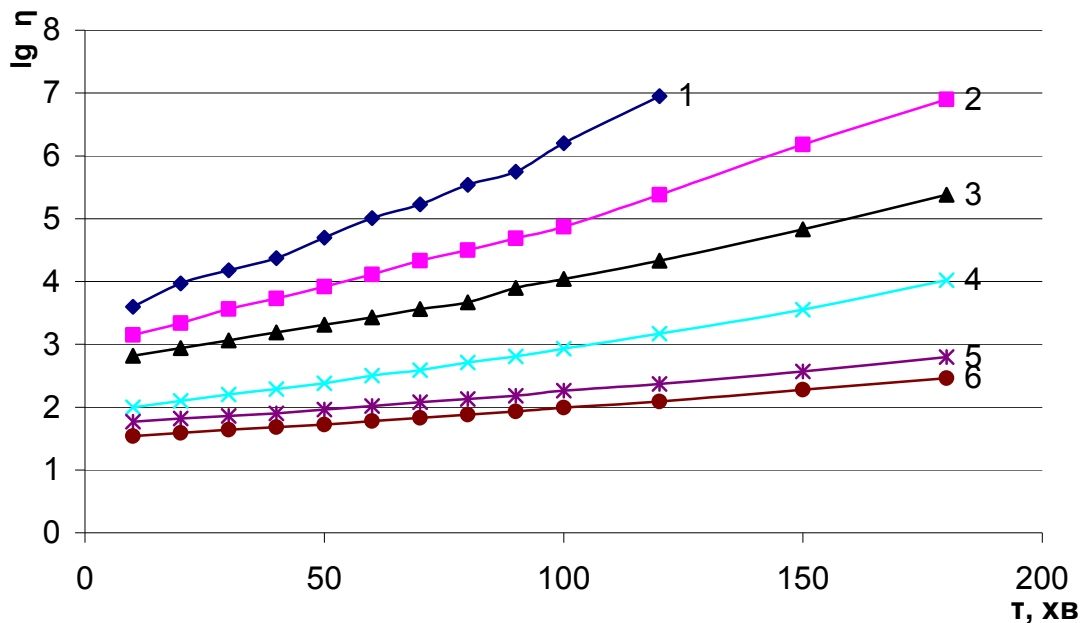


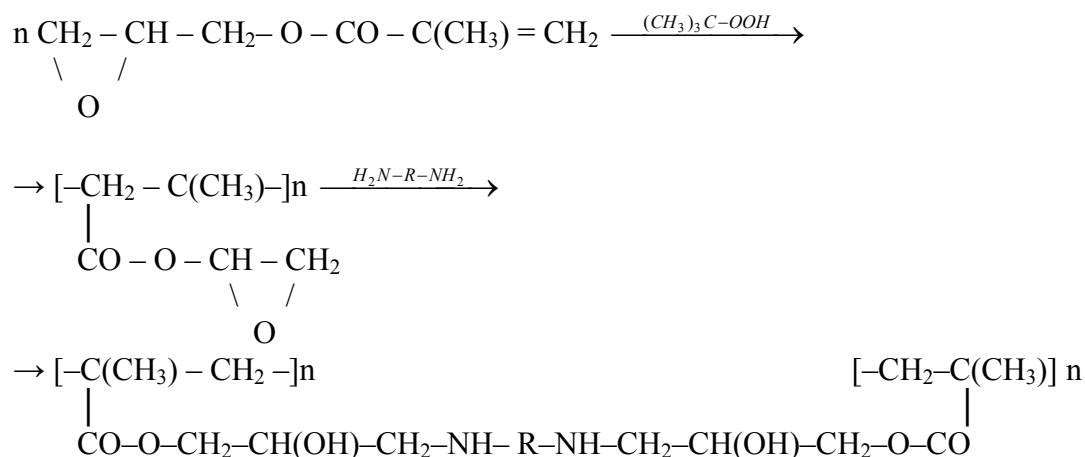
Рисунок 2 – Реокінетичні криві затвердіння епоксидної смоли ЕД-20 з ТЕТА при вмісті в композиції «Кардура Е10» (% мас.): 1 – без розбавлювача; 2 – 9,11; 3 – 17,90; 4 – 26,84; 5 – 36,86; 6 – 44,50

Таблиця 1 – Величини реокінетичних параметрів затвердіння композицій «ЕД-20 – Кардура Е10 – ТЕТА» при 298 К

№ п/п	φ , «Кардура Е10», мас. %	η_{φ_0} , Па·с	$K_\eta \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹		$\tau_{\text{пер.}}$, с
			K_1	K_2	
1	–	2,512	9,59	15,96	4800
2	9,11	0,933	6,26	7,22	4800
3	17,90	0,537	4,72	6,39	4800
4	26,84	0,079	3,70	4,74	4800
5	35,79	0,053	1,98	3,52	6000
6	44,50	0,033	1,66	2,74	8400

Із збільшенням вмісту моноепоксидного продукту «Кардура Е10» в поліепоксидній композиції понад 30 % мас., як впливає з табл. 1, спостерігали зменшення констант швидкості (K_η) первинної поліконденсації поліепоксидноамінних систем та відповідне збільшення часу початку ($\tau_{\text{пер.}}$) цього процесу гелеутворення ($\tau_{\text{пер.}}$). Невисока швидкість гелеутворення в інтервалі 100...120 хвилин свідчить про достатню життєздатність композицій в ін'єкційних процесах.

У випадку введення в поліепокси-амінні композиції біфункціонального олігомеру ГМА виникають можливості структурування по ненасиченому зв'язку під дією гідроперекису трет-бутилового спирту, а також по епоксидних групах. Утворення тривимірної поліепоксидної структури при взаємодії з дифункціональним аміном ілюструє рівняння.



Введення до складу епоксидних композицій реакційноздатного ГМА приводить до зменшення початкової в'язкості епокси-поліамінних композицій (див. рис.3, табл.2). Одночасно знижуються величини констант швидкості желатинізації вказаних систем (див. крива 2, рис.4). Однак процеси структурування мають у 1,2 – 2,7 рази більшу швидкість, ніж для поліепоксиамінних композицій із продуктом «Кардура Е10» (див. криві 1,2, рис.4). Тобто час життєздатності ($\tau_{\text{пер}}$) ГМА-вмісних композицій у порівнянні з аналогічними величинами для «Кардура Е10»-вмісних текучих матеріалів знижується (див. табл. 1 і 2).

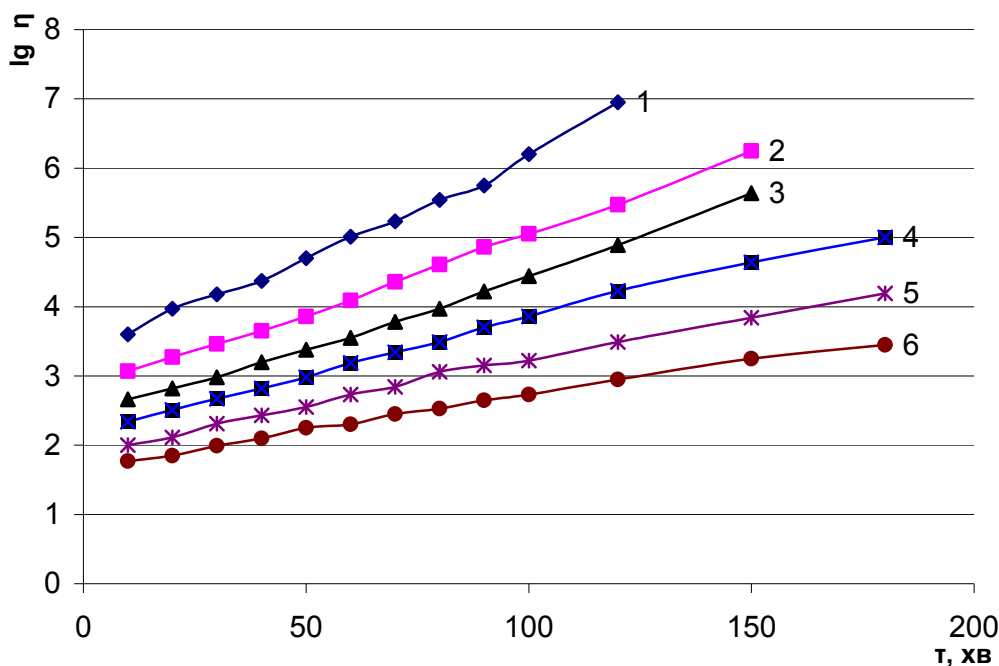


Рисунок 3 – Реокінетичні криві затвердіння композицій на основі смоли ЕД-20, ТЕТА при вмісті ГМА (% мас.): 1 – без ГМА; 2 – 9,5; 3 – 18,12; 4 – 26,53; 5 – 34,99; 6 – 43,85

Таблиця 2 – Величини реокінетичних параметрів затвердіння композицій «ЕД-20 – ГМА – ТЕТА» при 298 К

№ п/п	φ, мас. %	η_{ϕ_0} , Па·с	$K_{\eta} \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹		$\tau_{\text{пер.}}$, с
			K_1	K_2	
1	9,55	0,79	7,75	10,86	4500
2	18,12	0,33	7,08	9,59	4300
3	26,53	0,14	6,72	5,57	6000
4	34,99	0,07	5,29	4,35	6000
5	43,85	0,05	4,35	3,52	6000

Збільшення масової частки «Кардура Е10» у вихідних композиціях супроводжується зменшенням вмісту гель-фракції в поліепоксидних композитах (див. крива 1 рис. 4). Це зумовлено утворенням значної кількості лінійних макромолекул з модифікатором, здатних вимиватись ацетоном із більш стійкої просторової структури, утвореної біфункціональною епоксидною смолою ЕД-20. Про нерівномірне структурування поліепокси-амінних композицій у присутності значних концентрацій «Кардура Е10» свідчить суттєве зменшення мікротвердості композиційних матеріалів (див. крива 2 рис. 5).

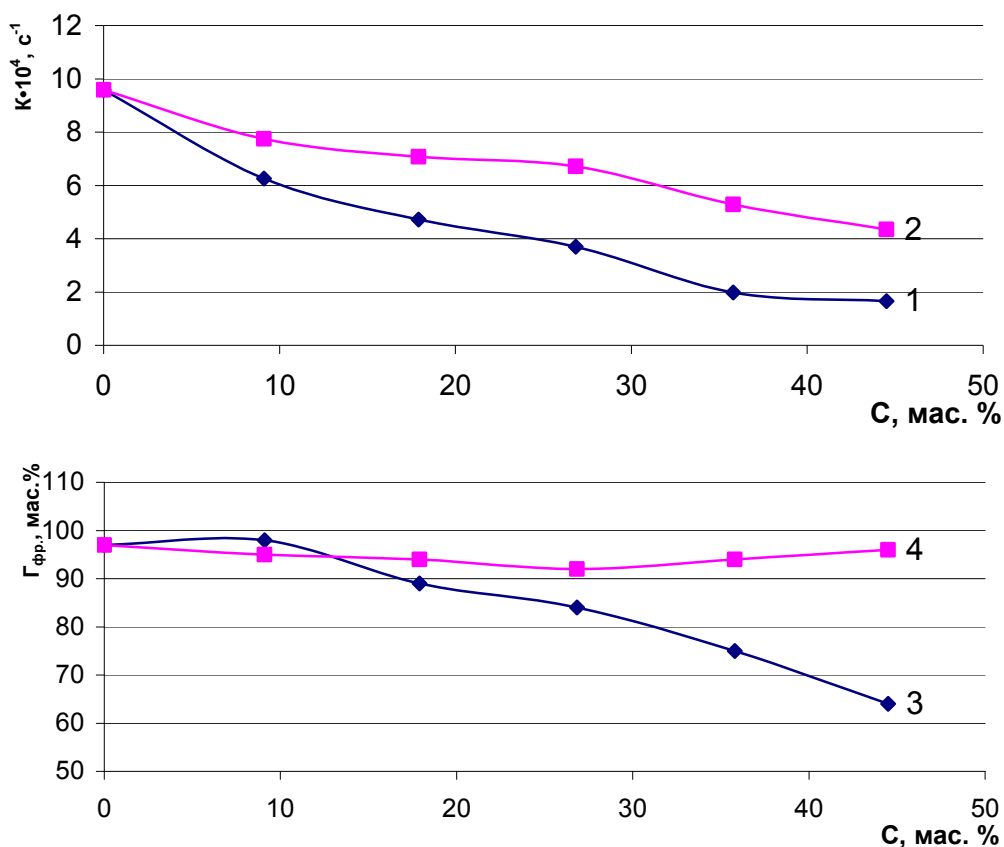


Рисунок 4 – Залежність зміни констант швидкості затвердіння (1,2) та вмісту гель-фракції (3,4) від концентрації епоксидних розбавлювачів: криві 1,3, – продукт «Кардура Е10», криві 2,4 – ГМА

Про участь ГМА в процесах утворення просторових поліепоксидних структур свідчить збільшення величин вмісту гель-фракцій у композитах (див. крива 2 рис. 4), а також суттєве збільшення величин їх мікротвердості порівняно із полімерами, модифікованими продуктом «Кардура Е10» (див. крива 2 рис. 5).

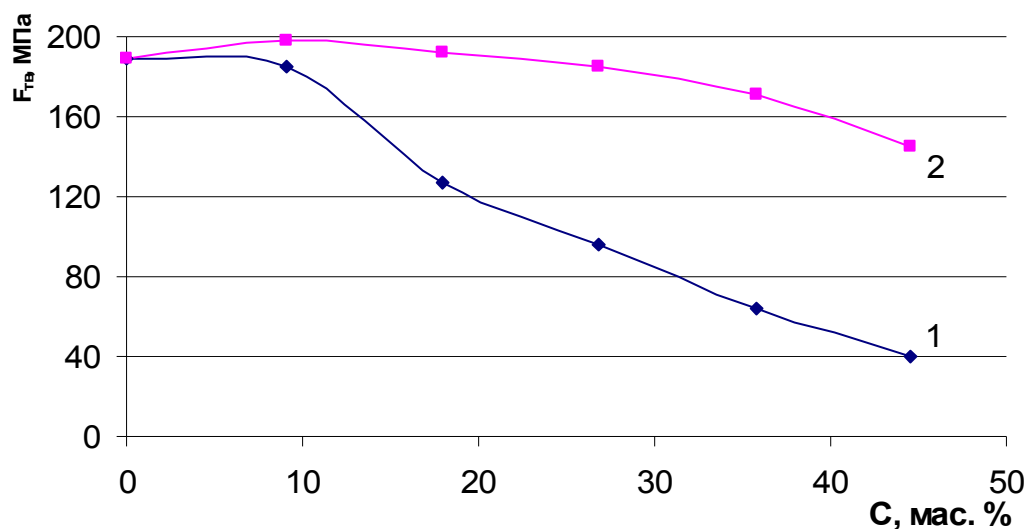


Рисунок 5 – Залежність мікротвердості твердих поліепокси-амінних композитів від концентрації епоксидних розбавлювачів: 1 – продукт «Кардура Е10»; 2 – ГМА

Опираючись на наведені вище дані, можна, регулюючи компонентний склад вихідних композицій (в межах 10-30 мас.% розбавлювачів), прогнозувати час желатинізації, формування гель-фракції та необхідну мікротвердість полімерів. Крім того, змінювати у потрібному напрямку властивості композиційних матеріалів:

- а) еластичності – за масовою часткою продукту «Кардура Е10»;
- б) жорсткості – за масовою часткою ГМА.

Отримані експериментальні залежності створюють науково-технічну основу для суттєвого підвищення ін'єкційних параметрів вихідних композицій і техніко-експлуатаційних характеристик затверднених у тріщинах, розшаруваннях та інших пошкодженнях у бетонних і залізобетонних конструкціях і спорудах поліепоксидно-амінних композитів.

Література

- Захист бетонних конструкцій і споруд від корозійно-механічного руйнування поліуретановими ін'єкційними композиціями/ В. Маруха, Б. Генега, Я. Середницький, М. Заплатинський// Проблеми корозії та протикорозійного захисту металів. – Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спецвипуск № 5. – Львів, 2006. – Т. 2. – С. 834-840.
- Гарески М., Назаревич Б. Спецификация аппликационных свойств систем РСС и указания по их применению// Діагностика, довговічність та регенерація мостів і будівельних конструкцій із застосування сучасних технологій та матеріалів. – Львів: Каменяр, 1999. – Вип. 1. – С. 18-34.
- Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
- Проспект фірми «Webac». – Варшава (Польща), 2006 – С. 26-43.
- Проспект фірми «Resolution Performance Products». – Лондон (Великобританія), 2005 – С. 1-4.
- Закордонский В.П., Складанюк Р.В. О роли физического структурирования в процессах формирования наполненного эпоксидного полимера// Высокомолекулярные соединения. – А. 2001. – Т. 43. – № 7. – С. 1173 – 1181.

Одержано 18.06.2008 р